Die

Bestandtheile der Kolanuss.

Inangural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

von

Ernst Knebel aus **Steeg.**

1892

Die

Bestandtheile der Kolanuss.

Inangural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

von

Ernst Knebel aus **Steeg.**

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0299

Meinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im pharmacentischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Leitung von Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger durchgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer für das mir bei meiner Arbeit zugewendete Wohlwollen und Interesse meinen aufrichtigsten Dank nochmals auszusprechen.

Die Stammpflanze der Kolanuss, Cola acuminata (Rob. Brown) oder Sterculia acuminata (Palisot de Beauvais), zu den Sterculiaceen gehörig, ist ein Baum von 10 bis 20 Meter Höhe und wächst wild an der Westküste von Afrika zwischen Sierra Leone, dem Kongo und Niederguinea, an einzelnen Orten auch im Innern Afrika's. Angepflanzt wurde der Kolabaum von Engländern an der Ostküste von Afrika, in Ost-Indien, Ceylon und anderen Gegenden; von Franzosen in deren Colonien. Zu den Wachstumsbedingungen gehören speziell ein heisses Klima und feuchter Boden. Die erste botanische Beschreibung der Cola acuminata giebt uns Robert Brown.[1])

Der Stamm ist cylindrisch mit dicker, grauer Rinde und dichtem, bis zum Boden herabhängenden, glatten Zweigen. Die Blätter sind länglich, eiförmig, ca. 25 cm lang und 9 cm breit mit ca. 8 cm langem Blattstiel. Die Oberfläche derselben ist dunkelgrün, glatt, mit lederartigem Rande und gefiederten Nerven, in der Jugend von Sternhaaren bedeckt. Die polygamen, gelben, purpurgesprenkelten Blüthen bilden end- und seitenständige, traubige Rispen, die dauernd mit Sternhaaren besetzt sind. Der Kelch ist becherförmig, ca. 1 cm im Durchmesser, gelbgrünlich oder weiss, am Rande purpurn, 5 bis 6 lappig. Die männliche Blüthe, im Allgemeinen kleiner als die weibliche, besitzt in centraler Colonne vereinigte Staubgefässe. Die hermaphroditische Blüthe ist grösser als die vorige, zeigt in ihrem Centrum ein Ovarium, welches an

[1]) Brown, Robert; Plantae Javanicae rariores pag 237.

seiner Basis mit einem Kreise an übereinandergestellten Antherensäcken sitzenden Staubfäden umgeben ist, welche aber kleiner sind, als in der männlichen Blüthe, und mit einem oft fehlgeschlagenen Pollen versehen sind. Das Ovarium ist ganz mit gesternten Haaren bedeckt, fünf- oder sechslappig und mit fünf oder sechs Fächern. Die drüsigen Narben der Griffel sind in der Zahl von fünf oder sechs, pfriemenförmig und zurückgebeugt. Die sehr zahlreichen Eichen sind in doppelten Reihen an der Bauchfläche jedes Follikels angeheftet. Aus diesem Ovarium entsteht eine Frucht, welche allgemein aus einer Zahl von Follikeln zusammengesetzt ist, geringer als die der Eibehälter. Jeder dieser Follikel ist sitzend, oblong, abgestumpft oder schnabelförmig, lederartig, halb holzig, äusserlich buckelig, von brauner Chokoladenfarbe bei der Reife, vollkommen glatt, von ungleicher Grösse zum Nachbarn, von einer Länge von 8 bis 16 cm und einer Breite von 6 bis 7 cm. Er schliesst 5 bis 16 längliche, abgestumpfte, etwas viereckige Samen ein, mit häutiger, schlaffer Testa, welcher ein Trophosperm derselben Natur folgt. Zwei, drei, vier und selbst fünf und sechs Kotyledonen, dick, hart, fest anschliessend, flach, roth oder gelb, mit gegen den Hilus getheilten Würzelchen.

Der Kolabaum fängt etwa im Alter von 4 bis 5 Jahren an einen Ertrag zu liefern, allein derselbe ist spärlich. Erst mit etwa 10 Jahren liefert er volle Erträge. Alsdann kann ein einzelner Stamm im Jahre eine mittlere Ernte von 120 engl. Pfund (44700 gr.) Nüsse geben. Wenn die Früchte reif sind, nehmen sie eine gelblich, bräunliche Farbe an. In diesem Zustande fangen sie an, sich an der Bauchnaht zu öffnen und zeigen ihre in derselben Schale rothen und weissen Nüsse. In derselben Schale befinden sich bis zu 15 Samen von sehr verschiedener Grösse, welche aber alle durchweg reif sind. Meistens sind, wie schon bemerkt, 5 bis 15 Nüsse in einer Schale, welche aus einer Blüthe stammen, doch kommt es auch vor, dass ihre Zahl bis auf eine vermindert ist. Die von ihren Hüllen befreiten Samen haben ein Gewicht,

welches zwischen 5 und 28 gr. schwankt. Die Samen liegen bis zum Keimen etwa 3 Wochen in der Erde. (Schuchardt.)[1])

Die erste und bekannte Erwähnung der Kolanuss scheint von einem arabischen Schriftsteller, dem berühmten Arzte, El. Ghafeky, der in der ersten Hälfte des 12. Jahrhunderts in Spanien lebte, gethan worden zu sein. Ibn El-Beithar, der vorzüglichste Botaniker der Araber, geboren in Malaga, gestorben zu Damaskus im November 1248, erwähnt in seiner grossen Materia medica (Djami-et-Monfridat, Corpus simplicia medicamentorum et ciborum continens) nach El-Ghafeki eine Pflanze, welche wahrscheinlich unser Kolabaum ist. In der französischen Uebersetzung des Ibn-El-Beithar'schen Werkes von L. Leclerc heisst es:[2])

„Djouz ez-zendj. Sterculia. El-Ghafeky. C'est un fruit. qui atteint le volume d'une pomme, un peu allongé, anguleux, ridé, contenant une graine du volume du petit cardamome aplatie, de couleur rouge, d'une saveur âcre approchant de celle du galange, d'une odeur aromatique. On l'apporte du désert des pays des Berbères. Triturée et prise à la dose d'une danek, elle est chaude et s'emploie contre les coliques venteuses. Elle convient à l'estomac, et on la fait entrer dans les préparations échauffants."

Leclerc bemerkt dazu: „Nous croyons qu'il s'agit ici du Sterculia acuminata de la famille des Byttneriacées, qui croît dans l'Afrique et fournit un fruit, dont les caractères concordent avec ceux qui sont relatés par El-Ghafeky."

Weitere und sichere Nachrichten über die Kolanuss brachten Reisende aus dem 16. Jahrhundert Sie stammen aus den Berichten von Duarte Barbosa, Duarte Lopez und Filippo Pigafetta. Ihnen folgen mit Berichten über diese

---

[1]) Schuchardt; die Kolanuss in ihrer commerciellen, kulturgeschichtlichen und medicinischen Bedeutung 1891.

[2]) Ibn-El-Beithar, Djami-et-Monfridat, Corpus simplicia medicamentorum et ciborum continens; Französische Uebersetzung von L. Leclerc. Tracté des Simples par Ibn-El-Beithar. Notice et Extraits des Manuscripts de la Bibliothèque nationale etc. Tome 23 pag. 383. Paris 1877.

Nuss Reisende und Schriftsteller bis zur jüngsten Zeit, deren Angaben von Schuchardt wörtlich wiedergegeben sind.

Alle diese Berichte beziehen sich neben einer Beschreibung der Pflanze ganz besonders auf die Wirkungen im menschlichen Organismus beim Genusse der Frucht, sowie auf die culturelle Bedeutung der Nüsse für die Eingeborenen Afrika's, unter welchen dieselben bereits seit Jahrhunderten als sehr geschätztes Genuss- und Heilmittel gelten und in Folge dessen auch einen der wichtigsten Handelsartikel bilden, da sie gleichzeitig die Stelle unsres Geldes vertreten. Die Anwendung geschieht bei den Eingebornen als Kaumittel, indem die frischen Kolanüsse vor oder nach der Mahlzeit den Theilnehmern an derselben zur Geschmacksverbesserung gereicht werden. Ihre Wirkung wird von fast allen Berichterstattern dahin geschildert, dass sie schlechtes oder abgestandenes Wasser zu einem angenehm schmeckenden machten, ferner, dass die Anwendung derselbsn den Schlaf verscheuche, sowie bei grösseren Arbeitsleistungen, Märschen etc. grössere Ausdauer bewirke.

Die erste chemische Untersuchung der Kolanuss wurde durch Professor von Liebig vorgenommen und zwar auf Veranlassung von Rohlfs[1]) im Jahre 1867, der demselben einen Theil der bei seiner Rückkehr aus Centralafrika aufgekauften Kolanüsse zusandte und von ihm die interessante Mittheilung erhielt, er habe bei einer Analyse verhältnissmässig mehr Coffein darin gefunden, als in einer gleichen Quantität Kaffeebohnen.

Eine genauere Analyse der Nüsse machten Attfield und Daniel,[2]) welche darin 2,13% Coffein, 10,67% Zucker und Gummistoff, 6,33% Eiweissstoff, 1,52% essentielles Oel und fette Körper, 20,0% Cellulose und Farbstoffe, 42,50% Stärke und 5,20% fixe Salze nachwiesen.

Bei weitem am meisten beschäftigten sich mit dieser

---

[1]) Rohlfs, Gerhard, Reise durch Nordafrika vom mittelländischen Meere bis zum Busen von Guinea 1865—1867.

[2]) Daniel, The Cola-nut and its use. New Remedies, New-York Febr. 1881.

Frage die französischen Chemiker Heckel und Schlagdenhauffen,[1]) welche folgende chemische Zusammensetzung der Kolanüsse geben:

Coffein	2,346	Stoffe in Chloroform löslich 2,983.
Theobromin . .	0,023	
Tannin	0,027	
Fett	0,585	
Tannin	1,591	Stoffe in Alcohol löslich 5,826.
Kolarot	1,292	
Glycose	2,875	
Fixe Salze . . .	0,070	
Amylum	33,754	
Gummi	3,040	
Farbstoffe . . .	2,561	
Proteinstoffe . .	6,761	
Asche	3,325	
Hydrationswasser	11,919	
	70,169	
Cellulose . . .	29,831	(Differenz)
	100,000	

Eine weitere Zusammensetzung veröffentlicht die Süddeutsche Apothekerzeitung.[2]) Sie stellt die Analysen dreier Sorten Kolanüsse zusammen:

	Kola von I. Binuë.	II. Kamerun.	III. präpar.
Wasser	11,59%	12,19%	6,83%
Coffein & Theobromin	1,68%	2,34%	1,95%
Gesammt-N.	2,10%	—	2,19%
Proteinsubst.	10,12%	—	10,18%
Fett	0,17%	0,2%	0,15%
Cellulose	8,67%	15,14%	8,99%
Amylum	46,73%	—	47,92%
Asche	3,31%	2,93—3,18%	2,88%

[1]) Heckel, Ed. et Schlagdenhauffen, Fr., Des Kolas africains au point de vue botanique, chimique et thérapeutique
Journal de Chimie et de Pharmacie Paris 1883.

[2]) Südd. Apothekerzeitung XXX. Jahrg., No. 8, Beilage 20. II. 1890.

Ferner die Zusammensetzung der Asche:

SiO^2	1,07%
CO^2	8,75%
Cl	1,30%
Fe^2O^3	1,38%
P^2O^5	14,62%
Mn^2O^3	1,29%
MgO	8,54%
SO^2	8,50%
K^2O	54,96%

Es wurde nun bereits öfter auf Grund physiologischer Versuche, die man mit der Kolanuss einerseits und entsprechenden Mengen Coffein andrerseits anstellte, darauf hingewiesen, dass die Wirkung, die man mit der Kolanus erzielte nicht allein der darin vorgefundenen Menge Coffein zuzuschreiben sei, sondern dass noch andere wirksame Bestandtheile in der Nuss enthalten seien, und man glaubte speziell dem unter der Bezeichnung Kolaroth bekannten, aber noch wenig untersuchten, Bestandtheil der Nuss diese Wirkung zuerkennen zu müssen.

So sagt Schuchardt:[1]) „Auf Grund meiner ausführlichen Erörterungen bin ich der Ansicht Heckel's und Anderer, dass die Kolanüsse nicht blos durch ihren Gehalt an Coffein ihre unbestreitbaren Wirkungen ausüben, dass es also einerseits nicht angeht, statt der Kola das Coffein allein zu geben, wie G. Sée es verlangt, und dass andrerseits nur die Präparationen der Kolanüsse die volle Wirkung derselben ausüben, in denen die Kola in Substanz enthalten ist, so dass demnach alle Auszüge, welche als Kolawein, Kolatinktur, Kolaessenz etc. dargestellt sind, nicht die Gesammtwirkung der Kolanüsse zu repräsentiren vermögen. Wünschenswerth würde es sein, wenn auch mit den übrigen Bestandtheilen der Kolanüsse (ausser dem Coffein und Theobromin, deren Wirkungen in umfangreichem Masse studirt worden sind), insbesondere mit den Stoffen, welche sich unter dem allgemeinen Namen

[1]) Pag. 55.

Kolaroth verbergen, nachdem dieselben weiterhin chemisch rein isolirt worden sind, physiologische und therapeutische Untersuchungen angestellt würden, und ich hege die zuversichtliche Erwartung, dass nach der neulichen, in der Sitzung der Akademie der Medicin zu Paris am 22. April 1890 von G. Sée ausgesprochenen Aufforderung, Heckel möge sein Kolaroth experimentell und getrennt versuchen, wie er selbst es mit dem Coffein gethan habe, wir nächstens von Heckel eine solche Erweiterung der Kenntniss der Wirkung der Kolanüsse durch Versuche mit dem Kolaroth oder mit den in denselben enthaltenen einfachen Stoffen, vielleicht auch mit dem (freilich wohl nur in den frischen Kolanüssen in reichlicherer Menge enthaltenen) essentiellen Oel erhalten werden."

In einem Briefe an Schuchardt[1]) schreibt Geyger: „Wie ich Ihnen schon in meinem vorigen Briefe mittheilte, enthalten die Kolanüsse ausser Coffein und Theobromin keine Alkaloide, und verdanken sie ihre Wirksamkeit ausser dem Coffein und Theobromin wohl namentlich dem rothen Farbstoff, welcher in Chloroform unlöslich ist, dagegen in Alkohol und Alkalien sich löst. Diesen habe ich in grösseren Mengen rein dargestellt, es ist mir aber nicht möglich, zu sagen, ob es ein einheitlicher Körper, oder ein Gemenge mehrerer Körper ist. Interessant für seine Constitution ist, dass beim Schmelzen mit Aetzkali geringe Mengen eines Phenol's entstehen, welches Eisenchlorid grün färbt. Es scheint dieser Farbstoff also in naher Beziehung zu den Gerbsäuren zu stehen. Da ein Bekannter von mir über den Kolafarbstoff zu arbeiten gedenkt, so habe ich die chemischen Beziehungen dieses Farbstoffes nicht weiter verfolgt. Im vorigen Jahre war ich in der Lage, ziemlich frische Nüsse, welche vielleicht noch gar nicht ganz reif waren, zu untersuchen. Der in Alkohol lösliche Farbstoff dieser Nüsse, welchen ich rein darstellte, spaltete beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Traubenzucker ab. Es scheint also in unreifen resp. frischen Samen eine Glycosid

[1]) Pag. 57.

vorhanden zu sein, welches sich beim Reifen resp. Trocknen in Kolaroth und Traubenzucker spaltet. Es wäre natürlich sehr interessant, wenn dieses Verhalten näher untersucht würde, und hoffe ich später Gelegenheit dazu zu haben. Nachdem ich sehr häufig Kolanüsse untersucht habe, komme ich zu folgenden Durchschnittszahlen: In Alcohol lösliche Extractivstoffe 7,62—9,14%; Coffein und Theobromin 2,06 bis 2,54%; Kolaroth 1,12—1,46%; Gerbsäure 1,43—1,64%; Zucker 2,34—2,92%. Der Fettgehalt schwankt zwischen 0,32—0,34%.

In den beiden in den Sitzungen der Akademie der Medicin zu Paris am 8. und 22. April 1890 vorgelegten Arbeiten führt Heckel[1]) in Erwiderung entsprechender Arbeiten Sées, welcher behauptet, die Wirkungen der Kolanuss beruhten nur auf ihrem Coffeingehalt, aus, dass er im Verlaufe seiner zahlreichen, die Einwirkung der Kolanuss auf Fussgänger betreffenden Untersuchungen constatirt habe, dass nach der Entfernung des Coffein's durch Chloroform das Kolapulver noch in bemerkenswerther Weise auf das Muskelsystem einwirkt, und er ist der Ansicht, dass in dem von ihm und Schlagdenhauffen in ihrer Analyse gefundenen Kolaroth sich wahrscheinlich sehr wirksame Stoffe (Alkaloide etc.) finden, deren Isolirung sie noch nicht haben ausführen können. Ausserdem führt er aus, dass man hierbei noch stets im Auge haben müsse, dass die frische Kolanuss (deren Anwendung in Frankreich, überhaupt in Europa, nicht möglich ist) weit erregender ist, als der trockene Same, und dass die frische Kolanuss, welche die afrikanischen Neger fast ausschliesslich bei ihren langen Märschen anwenden, und welche sie kauen oder zerbeissen, ohne sie hinunter zu schlucken, ein wesentlickes Oel enthält, welches sehr wirksam ist und besonders im Allgemeinen das Nervensystem und vor allem die Geschlechtsapparate erregt. Dieses wesentliche Oel und theilweise auch das Kolaroth ist in den getrockneten Samen in geringerer Menge enthalten, allein auch in diesen kommen sie noch in hinreichendem Grade zur Einwirkung. Er führt

[1]) Pag. 80.

weiterhin aus, dass er anfangs auch geglaubt habe, dass das Wirksame in der Kolanuss nur das Coffein (resp. Theobromin) sei, später habe er aber seine Ansicht durch weitere Versuche modificirt.

Allen diesen Ausführungen, namentlich der Heckel's, dass nach Entfernung des Coffein's aus der Kolanuss, dieselbe immer noch ähnliche Wirkungen zeige, wie die frische Nuss, liegt doch höchst wahrscheinlich die Thatsache zu Grunde, dass noch andere wichtige, seither noch verborgene Bestandtheile in der Kolanuss, vielleicht in dem Kolaroth enthalten sind.

Es soll nun die Aufgabe vorliegender Arbeit sein, dieser Frage näher zu treten und speziell das Kolaroth eingehender zu analysiren.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger, wurden aus einer geringen Menge von ca. 150 Gramm feinen Kolapulvers in einem Drexel'schen Extraktionsapparate systematisch Auszüge zunächst mit Petroläther, Aether und Alcohol gemacht. Der Petroläther-Auszug enthielt speziell die Fette und geringe Mengen Coffein, in kleinen Nadeln sich ausscheidend, sowie einen gelben Farbstoff. Der Aether-Auszug enthielt den Rest des Coffein's, sowie Spuren von Fett und Farbstoff. Beide Auszüge wurden alsdann vereinigt und mit heissem Wasser extrahirt, wobei eine wenig gefärbte wässrige Lösung Coffein und Theobromin enthielt, während Fett zurückblieb. Der wässrige Auszug wurde nach vorhergehender Entfärbung mit Thierkohle zur Krystallisation eingedampft und durch theilweises Auskrystallisiren eine Trennung der vorhandenen Körper der Xanthinreihe und eventuell vorhandener Alkaloide vorzunehmen gesucht durch Vergleichung der Schmelzpunkte der verschiedenen Krystallisationen mit einander. Die Schmelzpunkte blieben nahezu bis gegen Schluss dieselben, nämlich auf 224° stehen. Der Rest der Mutterlauge wurde noch zweimal zum Krystallisiren gebracht, wobei die letzte Abscheidung mehr eine krystallinische Form annahm, gegenüber den vorhergehenden, die alle aus schönen langen, weissen Nadeln bestanden. Der Schmelzpunkt der vorletzten Ab-

scheidung lag bei 218°, der der letzten bei 213°. Hierdurch sowohl, als durch die Amalinsäure- bez. Murexidreaction war der Beweis geliefert, dass ich es nur mit Coffein und Theobromin zu thun hatte, dass andere Alkaloide ausgeschlossen waren.

Der alkoholige Auszug war dunkelroth gefärbt. Er enthielt das Kolaroth, Gerbsäure, Zucker und Salze. Der Rückstand dieses Auszuges mit heissem Wasser aufgenommen und basischem Bleiacetat versetzt, ergab eine rothbraune Fällung des Kolaroths und der Gerbsäure, während Zucker und Salze in wenig gefärbter Lösung zurückblieben. Nach Trennung des Niederschlags von der Flüssigkeit wurde letztere mit Schwefelwasserstoff gesättigt, der Niederschlag auf's Filter gebracht und ausgewaschen, die Flüssigkeit eingedampft und mit einer Phenylhydrazin und Natriumacetatlösung erwärmt, wobei nach kurzer Zeit schöne, gelbe Nadeln eines Osazon's auskrystallisirten. Diese zeigten nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt bei 204°, wodurch sie sich als Glycosazon, der Zucker mithin sich als Glycose charakterisirten.

Der kolarothhaltige Bleiacetat-Niederschlag in Wasser fein suspendirt, mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht und mit Schwefelwasserstoff gesättigt ergab die Fällung des Blei's als Schwefelblei, während Kolaroth und Gerbsäure in Lösung blieben. Letztere von dem Niederschlag getrennt, wurde auf Zusatz von Salzsäure getrübt, wobei Kolaroth in rothbraunen Flocken ausfiel, und Gerbsäure in Lösung blieb. Dieses Kolaroth war löslich in Alcohol und Alkalien, unlöslich oder wenig löslich dagegen in angesäuertem Wasser, sowie Chloroform, Aether etc.

Darstellung des Kolaroths.

Nach diesen orientirenden Vorversuchen wurde 1 Kilogramm Kolanüsse nun in Arbeit genommen und zur Isolirung des Kolaroths folgendermassen verfahren.

Das fein gepulverte Material wurde zunächst vollständig mit Aether extrahirt, um Coffein und Theobromin, sowie Fett zu entfernen. Alsdann dasselbe mit Alkohol erschöpft, der

Auszug filtrirt, der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Gemenge von Kolaroth, Gerbsäure, Zucker und Salzen löste sich in Wasser, das mit wenig Kalilauge versetzt war und gab nach dem Filtriren mit überschüssiger Salzsäure einen aus Kolaroth bestehenden Niederschlag. Derselbe wurde von der hellroth gefärbten Lösung abfiltrirt, und das Auflösen und Fällen noch einmal wiederholt, um so ein reines Kolaroth zu erhalten, während Gerbsäure, Zucker und Salze in der Lösung verblieben. Nach gutem Auswaschen des von der Flüssigkeit getrennten Niederschlags, trocknete derselbe über Schwefelsäure. Die Ausbeute betrug 15 Gramm.

Das auf diese Weise gewonnene von Heckel mit dem Namen Kolaroth (analog dem Chinaroth) bezeichnete Material war ein rothbraunes, amorphes, bitterlich schmeckendes Pulver, das sich in kaltem Wasser kaum, in kochendem nur wenig löste, dagegen sich in heissem Wasser zu einer harzigen, schmierigen, beim Erkalten fest werdenden, glanzbrüchigen Masse zusammenballte.

Bei der Sublimation eines Theiles desselben überzog sich der Deckel mit einer Menge feiner, weisser Nadeln, die sich durch die Amalinsäurereaction sowie den Schmelzpunkt 124° als Coffein zu erkennen gaben.

Ich war zunächst der Ansicht Heckel's, dass jenes Coffein durch die harzige Materie des Kolaroths zurückgehalten worden sei. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch bald, dass wir es hier mit einem Coffein abspaltenden Glycosid zu thun hatten.

Ich suchte nämlich auf alle mögliche Weise, so durch feines Schlemmen und Auswaschen, durch Kochen mit Wasser und Fällen mit Säuren, jenes Coffein aus dem Kolaroth zu entfernen. Jedoch vergebens; das Kolaroth gab beim Erhitzen immer wieder Coffein ab. Nach diesen Versuchen kochte ich das fein zerriebene Kolaroth mit verdünnter Salzsäure etliche Stunden lang. Die Flüssigkeit nahm eine schöne rothe Farbe an, wobei jedoch der grösste Theil des Kolaroths ungelöst blieb. Die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte mit Fehling'scher

Lösung eine starke Reduktion, während beim Ausschütteln mit Aether, nach dem Abdampfen des Letzteren kleine weisse Nadeln zurückblieben, welche aus Coffein bestanden

Um diese Zeit erschien auch die bereits oben erwähnte Schrift Schuchardts über: „Die Kolanuss in ihrer commerciellen, kulturgeschichtlichen und medicinischen Bedeutung", in welcher Geyger an Schuchardt schreibt, dass er den Farbstoff der Kolanuss rein dargestellt habe und derselbe beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Traubenzucker abspalte. Geyger vermuthete also in dem Kolaroth ein Glycosid, welches Traubenzucker einerseits und Kolaroth andrerseits abspaltete, und zwar nur in unreifen oder frischen Samen.

Diese Beobachtung fand ich nun auch in bereits getrockneten Samen bestätigt mit dem Unterschiede, dass als drittes Spaltungsprodukt noch Coffein hinzutrat.

Die Spaltung des Kolarothes trat auch bereits beim Kochen mit Wasser ein. Merkwürdiger Weise gelang es mir weder mit Wasser noch mit verdünnten Säuren, sogar nach mehrtägigem Kochen eine vollständige Spaltung des Glycosids herbeizuführen. Erst eine 20% Schwefelsäure zersetzte nach vierstündigem Kochen das Glycosid vollständig, wobei jedoch Zucker und Kolaroth stark verändert waren. Letzteres löste sich kaum mehr in Alcohol und nur zum Theil in Alkalien. Die durch Verbrennung im Kolaroth nachgewiesene Menge Stickstoff trat quantitativ in Gestalt von Coffein aus.

Zu erwähnen ist hierbei noch ein Versuch im zugeschmolzenen Rohre. Das fein geschlemmte Material wurde mit der ca. 100fachen Menge Wasser übergossen und im zugeschmolzenen Rohre bei 100° 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die Zersetzung war zwar eine reichlichere, jedoch keine durchgreifende. Es gelang mir durch Eindampfen der nach dem Kochen des Kolarothes mit verdünnter Schwefelsäure resultirenden Flüssigkeit, die zur Abscheidung der Schwefelsäure mit frisch gefälltem Baryumcarbonat zuvor versetzt und filtrirt war, und Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform zunächst das Coffein, dann durch Ausziehen mit Methylalcohol und darauffolgendes

Fällen der Lösung mit Aether, den Zucker als weisses Pulver abzuscheiden. Die Quantität des Letzteren war zwar nur eine geringe, genügte jedoch zur Charakteristik desselben als Glycose.

Bemerkenswerth ist noch, dass Heckel[1]) in seiner Schrift, wo er über die physiologischen Wirkungen der Kolanuss einige Mittheilungen macht, als ersten Schlusssatz folgenden hinstellt: „Die Kolanuss enthält 2,348% Cafein. Das Alkaloid ist in den Samen in freiem Zustande enthalten und kann in seiner ganzen Menge mit Hülfe von Chloroform daraus entfernt werden;“ obwohl er, wie ich schon oben mitgetheilt habe, nach vollständigem Erschöpfen der Kolanuss mit Chloroform noch Coffein durch Erhitzen des Kolarothes erhielt. Hier finden wir aber auch eine Erklärung für den oben angegebenen Versuch Heckel's, bei welchem nach vollständiger Entfernung des Coffein's durch Chloroform, trotzdem noch eine Wirkung auf das Muskelsystem erzielt wurde, nämlich durch das im Kolaroth enthaltene, Coffein abspaltende Glycosid bezw. auch das Kolaroth.

Haben wir es nun in dem Kolaroth wirklich mit einem Glycosid zu thun, so dürfte man wohl auch die Behauptung aufstellen, dass bei einer Spaltung desselben in seine Bestandtheile, diese Letzteren in Verhältnissen ihrer Molekulargrösse bezw. deren Multiplen sich vorfänden, und in der That, Versuche dieser Art bestätigten diese Annahme; Coffein und Zucker spalteten sich in einfachen molekularen Gewichtsverhältnissen ab. Um diesen Versuch zu realisiren, musste ich die oben angegebene Darstellungsweise des Kolarothes verändern.

Es tritt nämlich beim Auflösen des alcoholigen Extractes in alkalihaltigem Wasser und wahrscheinlich überhaupt schon bei der Berührung mit Wasser eine geringe Spaltung ein, zumal, da in der Kolanuss, wie ich später zeigen werde ein Ferment vorhanden ist. Um nun diese Wirkungen hier möglichst zu vermindern wurde etwa 1 Kilogramm gepulverter Kolanüsse direkt mit Alkohol extrahirt, zur Trockne ein-

[1]) Pag. 59.

gedampft, und das fein zerriebene Extrakt in einem Soxhlet'schen Extraktionsapparate mit Chloroform erschöpft. Der von freiem Coffein befreite Rückstand mit reinem Seesand vermischt, und das Gemenge in einem Percolator mit kaltem Wasser so lange extrahirt, bis es nur noch wenig gefärbt ablief, wurde mit Alkohol aufgenommen, filtrirt und zur Trockne eingedampft. Durch das Ausziehen mit Wasser waren Glycose, Tannin und Salze dem Extract entzogen, somit resultirte in dem trocknen, rothbraunen Pulver ein reines Kolaroth.

Das auf diese Weise bereitete, durch Wasser nur wenig veränderte, stickstoffhaltige Kolaroth konnte ich zu den bereits oben erwähnten Versuchen benutzen. Dieselben sollen zeigen, dass das in dem Kolaroth enthaltene Glycosid, welches ich der besseren Uebersicht halber mit Kolanin bezeichnen will, beim digeriren mit Wasser zum Theil sich spaltet und Coffein sowohl als Zucker und als dritten Bestandtheil das eigentliche stickstofffreie Kolaroth in molekularen Gewichtsverhältnissen abscheidet.

Zu diesem Zwecke wurde ein Theil des obigen Kolanin haltigen Kolarothes mit vielem Wasser ca. 24 Stunden lang auf eine Temperatur von 60 bis 70° erwärmt, dann die Flüssigkeit von dem Kolaroth durch Filtriren getrennt, zur Trockne eingedampft und mit Chloroform extrahirt. Der Chloroform-Auszug enthielt 0,218 Gramm Coffein. Der Rest wurde mit Wasser aufgenommen, und mit Hülfe von Fehling'scher Lösung darin der Gehalt an Glycose bestimmt; derselbe betrug 0,196 Gramm. Ein weiteres Erwärmen des auf dem Filter verbliebenen Kolaroths mit Wasser ergab eine Abscheidung von 0,08 Gramm Coffein und 0,074 Glycose. Die Molekulargewichte von Coffein und Glycose betragen 194 und 180. Somit haben wir hier eine Spaltung in molekularen Gewichtsverhältnissen.

Das dritte Spaltungsprodukt des Kolanin's ist das seither noch unbekannte stickstofffreie Kolaroth, das wahrscheinlich mit dem Kolanin gemengt, das ursprüngliche, von Heckel schon gefundene stickstoffhaltige Kolaroth bildet.

Noch war es mir nicht gelungen dasselbe unverändert zu gewinnen. Ich erhielt zwar, wie oben erwähnt, durch Kochen mit 20% Schwefelsäure ein stickstofffreies Material, welches jedoch jenem ursprünglichen durch seine Lösungsverhältnisse bereits so unähnlich war, dass unbedingt eine innere starke Veränderung vor sich gegangen sein musste.

Ein Umstand, der mir in der Darstellung des reinen Kolarothes zu Hülfe kam, war die glatte Abspaltung des Coffein's in dem ursprünglichen Farbstoff durch Acetylchlorid, wobei eine Acetylirung des Kolarothes erfolgte. Auch diese Thatsache ist mit ein Beweis für die chemische Verbindung des Coffein's mit dem Kolaroth.

Darstellung des Acetylderivates und des stickstofffreien Kolarothes.

Ein Versuch den ursprünglichen Farbstoff mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat zu acetyliren, war ohne Erfolg Besser gelang derselbe mit Acetylchlorid.

Der aus seiner alkalischen Lösung durch Säuren ausgefällte, stickstoffhaltige Farbstoff wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure mit der ca. 20fachen Menge Acetylchlorid fein zerrieben und in einem enghalsigen Kölbchen mit aufgesetztem Trichter im Wasserbade einige Zeit zum Sieden erhitzt, bis die anfangs braune Farbe in eine hellere rothe übergegangen war. Die Flüssigkeit wurde alsdann unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei sich das Acetylderivat des Kolarothes als gelblicher feiner Niederschlag absetzte. Durch Filtriren wurde das Acetylderivat von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, gut ausgewaschen und getrocknet.

Die wässrige Lösung setzte nach dem Eindampfen und nochmaligen Filtriren lange Nadeln von Coffein ab.

Das Acetylderivat war stickstofffrei, während aller Stickstoff in Form von Coffein in die wässrige Flüssigkeit übergegangen war. Das Acetylderivat des Kolarothes bildete ein amorphes, gelblich-weisses, trocknes Pulver, welches in wenig

heissem Alcohol löslich, nach dem Erkalten desselben sich grössten Theils wieder abschied. Auf diese Weise gereinigt verbrauchte ich einen Theil des Acetylderivates zur Verbrennung, einen andern zur quantitativen Bestimmung der Acetylgruppen und den Rest zur Darstellung des reinen Kolarothes.

Letzteres wurde erhalten durch Abspaltung der Acetylgruppen des Acetylderivates mittelst Kalilauge unter Erwärmen und darauf folgenden Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss als rothbraune Fällung, die viel Aehnlichkeit mit dem ursprünglichen Farbstoff zeigte. Nach dem Filtriren und Auswaschen wurde dasselbe über Schwefelsäure getrocknet.

Die Verbrennung des stickstofffreien Kolarothes ergab folgende Resultate:

C.	H.	O.
63,09 %	6,85 %	30,06 %
62,65 %	6,50 %	30,85 %

der mittlere Werth davon:

C.	H.	O.
62,8 %	6,68 %	30,52 %

dividirt durch die Atomgewichts-Zahlen:

C.	H.	O.
5,23	6,68	1,90

Die Bestimmung der Acetylgruppen geschah in der üblichen Weise durch Verseifen einer abgewogenen Menge des trockenen Acetylderivates mit Kalilauge, Uebersättigen mit Phosphorsäure, Ueberdestilliren der Essigsäure und Auffangen derselben in einer bestimmten Anzahl ccm Normal-Kalilauge, deren Ueberschuss alsdann mit Normal-Salzsäure zurücktitrirt wurde. So entsprach der Acetylgehalt von 0,307 Substanz 3 ccm einer Normal-Essigsäure; der Acetylgehalt von 0,340 Substanz 3,4 ccm einer Normal-Essigsäure. Es entspricht also der Acetylgehalt von 1 Gramm des Acetylderivates 10 ccm einer Normal-Essigsäure.

Da nun in 1 Liter einer Normal-Essigsäurelösung 60 Gramm Essigsäure bezw. 42 Gramm des molekularen

Differenzwerthes zwischen Acetyl- und Hydroxylprodukt (C^2H^2O) enthalten sind, so sind in 10 ccm der Hundertste Theil = 0,60 Essigsäure = bezw. 0,42 Gramm dieses (C^2H^2O)-Restes enthalten. 1 Gramm des Acetylproduktes entspricht 10 ccm Normal-Essigsäure, mithin hat es auch 0,60 Essigsäure bezw. 0,42 Gramm des (C^2H^2O)-Restes an die Kalilauge abgegeben.

Die Verbrennung des Acetyl-Kolarothes ergab folgende Resultate:

C.	H.	O.
59,3 %	5,98 %	34,72 %
59,5 %	5,55 %	34,95 %

der mittlere Werth davon:

C.	H.	O.
59,4 %	5,8 %	34,8 %

dividirt durch die Atomgewichts-Zahlen:

C.	H.	O.
4,95	5,8	2,175

Berechnet man nun aus obigen Zahlenwerthen des Acetylderivates die einfachste mögliche Formel, die sich durch ganze Zahlen ausdrücken lässt, so ist dies die Formel $C^{12}H^{14}O^5$. Diese kann nur 2 Acetylgruppen enthalten: $C^8H^8O(O.C^2H^3O)^2$ und hat das Moleculargewicht 238.

Das entsprechende Hydroxylprodukt hätte alsdann die Formel $C^8H^8O(OH)^2$ mit einem Moleculargewicht 154. Die Differenz zwischen beiden Moleculargewichten ist die der Formel $2(C^2H^2O) = 84$. Dieser Werth müsste nun auch mit dem oben angegebenen auf 238 Gramm berechneten Werth des (C^2H^2O)-Restes annähernd zusammenfallen:

1,0 entspricht 0,42

238,0 — 238,0 . 0,42 = 99,96

Die beiden Werthe differiren jedoch um den Werth 16. Dies beweist, dass mehr Hydroxylgruppen vorhanden sind.

Verdoppelt man die Moleculargrösse obiger Formel des Acetylderivates, so erhält man die Formel $C^{24}H^{28}O^{10}$. Dieselbe kann 5 Acetylgruppen enthalten: $C^{14}H^{13}(O.C^2H^3O)^5$ und hat das Moleculargewicht 476; die entsprechende Hydroxyl-

verbindung $C^{14} H^{13} (O H)^5$ das Moleculargewicht 266. Die Differenz beträgt 476-266 = 210. Dieser Werth stimmt annähernd mit dem aus obigen Acetylbestimmungen berechneten überein:

1,0 entspricht 0,42

476,0 — 476,0 . 0,42 — 204,68

Die hier noch vorhandene Differenz von 5,32 dürfte man von den Fehlerquellen bei der Destillation der Essigsäure herleiten.

Somit wäre dem Kolaroth mit der grössten Wahrscheinlichkeit die Formel $C^{14}H^{13}(OH)^5$ zuzuschreiben, und in der That stimmt jene aus dem Acetylderivat berechnete Formel genau mit der aus den Verbrennungen des Kolarothes gewonnenen Werthen überein:

C^{14}; 5,23 . 2,66 = 14

H^{18}; 6,68 . 2,66 = 17,8

O^5; 1,90 . 2,66 = 5.

Einwirkung von kaustischen Alkalien und Oxydationsmitteln auf Kolaroth.

Etwa 1 Gramm Kolaroth mit der zehnfachen Menge Kalihydrat im Silbertiegel ungefähr 10 Minuten unter Umrühren geschmolzen, wurde vollständig zersetzt. Die Schmelze im Wasser gelöst und mit Schwefelsäure übersättigt gab einen durchdringenden Geruch nach Buttersäure ab. Der grössere Theil der wässrigen Lösung wurde abdestillirt, während der Rest mit Aether ausgeschüttelt wurde.

In dem Destillat liess sich mit Hilfe von Silbernitrat durch den Silberspiegel Ameisensäure nachweisen, durch die Kakodylreaction, nach dem Eindampfen mit Kalihydrat, Essigsäure und durch den intensiven Geruch beim Uebergiessen mit Schwefelsäure, Isobuttersäure. Der Aether-Auszug wurde zur Trockne verdampft und der braun gefärbte, schmierige Rückstand der Sublimation unterworfen, wobei sich der Deckel mit weissen Krystallen überzog. Die wässrige Lösung derselben zeigte mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Natrium-Carbonat in eine hellrothe überging, Brenzcatechin.

Eine Kalischmelze des ursprünglichen Farbstoffs, der während des Schmelzens von Zeit zu Zeit Proben entnommen wurden, ergab nach dem Ansäuren derselben, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Letzteren, anfangs mit Eisenchloryd grüne, gegen Schluss violette Färbungen.

Die Produkte obiger Kalischmelze sowohl, als die für das Kolaroth aufgestellte Formel berechtigen zu der Annahme, dass das Kolaroth zur Gerbsäure in enger Beziehung steht. Zeigt doch die Kalischmelze der Gerbsäure gleiche Spaltungsprodukte, während andererseits die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Gerbsäure die gleiche ist, wie in dem Kolaroth, und die Oxydationsfähigkeit des Letzteren eine grosse ist und bereits beim Stehen an der Luft erfolgt. Alsdann hat das Kolaroth die gleiche Anzahl Hydroxylgruppen, wie die Gerbsäure. Ueberhaupt ist das Kolaroth ein sehr unbeständiger Körper. Schon nach längerer Aufbewahrung unter Aether war eine Acetylirung mit Acetylchlorid schon nicht mehr möglich.

Eine Oxydation des Kolarothes mit Kaliumpermanjanat in alkalischer Lösung führte zu einer Abscheidung einer schwarzen, gummiartigen, gelatinösen Masse, die ich nicht weiter untersuchte. Die Oxydation mit Salpetersäure führte zur Oxalsäure.

Ferment.

Die Vermuthung, dass ein Ferment in der Kolanuss vorhanden ist, geht schon aus der leichten Spaltbarkeit des Kolanins durch Erwärmen mit Wasser hervor. Um dasselbe zu isoliren und seine Wirkung auf Stärke zu beobachten, liess ich eine geringe Menge Kolapulver mit einem Gemische aus gleichen Theilen Glycerin und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen, filtrirte dann ab und goss die Flüssigkeit in absoluten Alkohol, wobei ein beträchtlicher Niederschlag entstand. Dieser Niederschlag, durch nochmaliges Auflösen in glycerinhaltigem Wasser und Eingiessen in absoluten Alkohol gereinigt, wurde abfiltrirt und noch

feucht einem frisch bereiteten Stärkekleister zugesetzt. Nach mehrstündigem Digeriren traten mit Fehling'scher Lösung starke Zuckerreaktionen ein. Leider konnte ich die Wirkung dieses Fermentes auf Kolanin wegen Mangel an Material nicht mehr studiren.

Unterzieht man die Resultate obiger Untersuchungen einer eingehenden Betrachtung, so drängt sich unwillkürlich die Frage auf, sollte das Coffein in der Kolanuss nur zum Theil aus der Spaltung des Kolanins hervorgehen, oder ist dasselbe in den unreifen oder vielleicht auch noch in den reifen, aber frischen Samen ganz in Gestalt des Glycosids vorhanden und so durch Chloroform nicht ausziehbar. Letzteres ist jedenfalls das wahrscheinlichere. Leider war es mir nicht möglich, frische oder unreife Kolanüsse zu bekommen, um diese Vermuthung zu bestätigen. Ich muss mich darauf beschränken, an dieser Stelle die Bemerkungen und Beobachtungen einiger Afrikareisenden über die Kolanuss mitzutheilen, aus denen man zum Theil obige Ansicht begründen könnte.

So schreibt Otto Friedrich von der Gröben[8]): „Die Schwarzen essen davon (von den Kolanüssen) nach der Mahlzeit etwas, nachmals trinken sie, weil die Kola dem Wasser einen lieblichen Geschmack verursacht."

Jean Baptiste Labat[9]) berichtet unter anderem: „Diese Frucht ist bitter und hat anscheinend keinen anderen Nutzen, als den Mund mit einer Bitterkeit zu erfüllen, welche, wie die Portugiesen und Neger des Landes sagen, ausgezeichnet ist, um das Wasser, welches man darauf trinkt, ausserordentlich köstlich finden zu lassen."

In einem späteren Werke äussert Labat[10]): „Diese

---

[8]) von der Gröben, Otto Friedrich, Guineische Reisebeschreibung, Marienwerder. 1694. pag. 15.

[9]) Labat, Jean Baptiste, Nouvelle Relation de l'Afrique occidentale, Paris 1728, Tome 5, pag. 8.

[10]) Voyage du Chevalier Des Marchais en Guinée, Isles voisines et à Cayenne, fait en 1725, 1726, 1729. Par le R. Père.

Frucht ist weiss und von der Consistenz einer Kastanie, ein wenig bitter, deren Bitterkeit man beseitigt, indem man darauf ein Glas Wasser trinkt.“

J. Zweifel und M. Moustier[11]) sagen über die Kolahülse: „Sie enthält in ihren Zellen 10—15 dieser Früchte, welche sehr bitter sind. Sie lassen indessen einen ziemlich süssen Nachgeschmack zurück.“

Schuchardt[2]) schreibt: „Die Kolanüsse werden vor Allem zum Kauen benutzt. Der Geschmack derselben ist in frischem Zustande süsslich und aromatisch, hinterher etwas zusammenziehend bitter, an Kaffee erinnernd. Im trocknen Zustand vermindert sich diese Bitterkeit und macht einem süssen Geschmacke Platz. Bei den halbtrockenen Nüssen, wie sie nach Europa kommen, ist der Geschmack des gelbbraunen Fleisches fade, an Cacaoschalen erinnernd.“

Prevost und La Harpe[12]) berichten: „Diese Frucht ersetzt die Scheidemünze und das Land kennt keinen andern derartigen Tauschartikel. Man schätzt sie bei den Negern sehr hoch, dass 10 Stück ein des grössten Königs würdiges Geschenk zu nennen sind. Nachdem man davon gegessen hat, schmeckt das gewöhnliche Wasser wie Weisswein, mit Zucker versetzt, sogar der Tabak nimmt ein eigenthümliches Aroma an.“

Palisot de Beauvais[13]) theilt mit: „Nach meiner Erfahrung essen die Neger von Oware die Samen des Kolabaumes wegen der merkwürdigen Eigenschaft, dass man, wenn man davon gekaut hat, alle Speisen oder Getränke wohlschmeckend findet. Namentlich tritt dies in sehr auffälliger Weise beim Genuss des Wassers auf. Wenn man vor dem Genusse von schlechtem salzigem Wasser ein Stück Kolanuss kaut, so nimmt das Wasser im Munde einen an-

[11]) Zweifel, J., et Moustier, M. Expedition C. A. Verminck voyage aux sources du Niger (1879). Paris 1881.

[2]) pag. 41.

[12]) Prevost et La Harpe, Histoire générale des Voyages etc., Paris 1727.

[13]) Palisot de Beauvais, Flore d'Oware et de Benin (en Afrique), plantes recueillies tant en Afrique etc. Paris 1804—1821.

genehmen, erfrischenden Geschmack an. Natürlich dauert die Wirkung nur so lange, als der Mund mit dem Magma ausgekleidet ist.“

Griffon du Bellay[14]) sagt: „Ihr herber und süsser Geschmack imprägnirt stark die Papillen der Zunge und macht sie momentan unempfindlich gegen unangenehme Geschmäcke. Das salzige Wasser erscheint alsdann frisch und süss, eine kostbare Eigenschaft, welche diese Frucht im Sudan gesucht erscheinen lässt, wo sie Gegenstand eines wichtigen Handels ist.“

Alle diese Berichte deuten darauf hin, dass erst beim Kauen d. h. beim Berühren mit dem Speichel des Mundes eine Zersetzung des Kolanins vor sich geht, dass erst hinterher der aus der Spaltung des Kolanins hervorgehende Zucker den süssen Geschmack hervorruft. Als weiterer Beleg für die Richtigkeit meiner Annahme dürften noch die in annähernd molekularen Gewichtsverhältnissen in der Kolanuss sich vorfindenden Quantitäten Coffein und Glycose gelten, die ja Kolanin, wie oben dargethan, abspaltet.

Hingegen trifft man nicht mehr die den Coffein- und Glycosemengen entsprechende Quantität Kolaroth an.

Dieser Umstand lässt sich auf die leichte Veränderlichkeit und die nahen Beziehungen zur Gerbsäure zurückführen. Fand ich doch namentlich beim Fällen des rothen Farbstoffes durch Säuren, dass eine nicht geringe Menge des Kolarothes in Wasser bereits löslich war. Ausserdem dürfte die Annahme, dass ein Theil des Kolarothes durch Oxydation bereits in die zu 1—2% in der Kolanuss vorhandene Gerbsäure übergegangen sei:

$$C^{14}\ H^{18}\ O^{5} + 8O = C^{14}\ H^{10}\ O^{9} + 4\ H^{2}\ O$$

nicht unberechtigt erscheinen. Ein anderer Theil des Kolarothes ist bereits von den Zellwänden der Kolanuss derart aufgenommen, dass er nur mit Hülfe von Kalilauge daraus gewonnen werden kann.

---

[14]) Griffon du Bellay, Le Gabon, 1861—1864: Le Tour du Monde, Paris, Année 1865 pag. 299.

Ich lasse hier die Analysen fünf verschiedener Sorten Kolanüsse, die mir durch die Güte des Herrn Krahnstöver aus Rostock zugestellt wurden, folgen, speziell um das Verhältniss der Mengen von freiem Coffein und Glycose deutlich zu zeigen.

Vorher jedoch muss ich noch bemerken, dass während der Arbeit, namentlich durch das Auflösen des spirituösen Extracts in Kalilauge und Fällen mit Säuren, überhaupt durch die Berührung mit Wasser ein Theil des Kolanin's bereits wieder zersetzt wurde, also vorerst mehr Glycose als Coffein gefunden werden musste. Durch nachheriges nochmaliges Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform wurde auch noch der Rest des später abgespaltenen Coffeins gewonnen, welcher alsdann der zuerst gefundenen Menge Coffein zuaddirt wurde:

Bezeichnung der Sorten.	Coffein % M.-Gewt. 94.	Glycose % 180	Farbstoff %
I. Martinique	1,06 + 0,2	1,10	1,5
II. Ceylon	1,39 + 0,32	1,621	0,83
III. Gaboon	1,47 + 0,35	1,729	0,93
IV. Trop. Westafrika Küste Sierra Leona	1,69 + 0,37	2,112	1,1
V. Trop. Westafrika Inneres.	1,61 + 0,48	2,027	1,06

Die fünf Sorten zeigen insgesammt Coffein und Glycose in annähernd molekularen Mengenverhältnissen.

Das im rothen Farbstoff enthaltene Kolanin spaltete beim Acetyliren mit Acetylchlorid noch etwa den vierten Theil seines Gewichtes an Coffein ab.

Die oben mitgetheilten Resultate der mit der Kolanuss durchgeführten Experimentalstudien berechtigen zu folgenden Schlusssätzen:

1. Das in den getrockneten Kolanüssen enthaltene, durch Chloroform oder Aether ausziehbare Coffein ist nicht allein der wirksame Bestandtheil derselben, sondern es ist in dem rothen Farbstoff der Kolanuss, seither Kolaroth genannt, noch ein Glycosid, Kolanin, enthalten, welches sich in Coffein, Glycose und das eigentliche Kolaroth spaltet.

2. Der rothe Farbstoff der Kolanuss besteht aus einem Gemisch von Kolanin und Kolaroth.

3. Die in der getrockneten Kolanuss vorhandenen Mengen freien Coffein's und Glycose, sowie Kolaroth und dessen Umwandlungen sind höchst wahrscheinlich in den unreifen oder reifen, frischen Samen zu einem Molecül, einem Glycoside, das Kolanin genannt werden soll, vereinigt gewesen, welches beim Reifen bez. beim Trocknen durch das in derselben enthaltene Ferment zum Theil in seine Componenten, Spaltungsprodukte, zerlegt wurde.

4. In dem Kolaroth lassen sich durch Acetylirung mit Acetylchlorid fünf Hydroxylgruppen nachweisen, bei welcher Operation gleichfalls das noch vorhandene Kolanin gespalten, und sämmtliches Coffein unverändert in die wässrige Lösung übergeht.

5 Dem Kolaroth dürfte die Formel C^{14} H^{13} $(0\ H)^5$ zukommen.

6. Beim Schmelzen des Kolarothes mit Alkalien entstehen als Spaltungsprodukte Brenzcatechin, Ameisensäure, Essigsäure und Isobuttersäure.

7. Das Kolaroth steht in naher Beziehung zur Gruppe der Gerbstoffe.

BAIER & LEWALTER, FRANKFURT A. M